

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-186452

(43)Date of publication of application : 20.08.1986

(51)Int.Cl.

C22C 38/52

C21D 8/02

C21D 9/46

H01J 9/02

H01J 29/02

H01J 29/07

(21)Application number : 60-025691

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 13.02.1985

(72)Inventor : INABA MICHIIHIKO  
FUJIWARA TETSUO  
KANTO MASAHARU  
OTAKE YASUHISA

## (54) MATERIAL FOR INTERNAL PARTS OF TUBE AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a material enabling the manufacture of internal parts of a tube with high formability by blending Fe as a principal component with specified amounts of Ni, Cr and Co.

CONSTITUTION: An alloy consisting of 25W45wt% Ni, 0.3W10wt% Cr, 0.2W10wt% Co and the balance Fe with inevitable impurities is melted, rolled, and annealed. It is finally cold rolled at  $\geq 40\%$ , preferably  $\geq 70\%$  draft, annealed at 500W1,200° C, preferably 900W1,200° C, and temper-rolled at  $\leq 30\%$ , preferably  $\leq 20\%$  draft. Strain relief annealing is then carried out as required. A material for internal parts of a tube having grain size No.8W12 prescribed by JIS-G0551 is manufactured.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-76645

(24) (44) 公告日 平成6年(1994) 9月28日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C22C 38/00	302	R	
C21D 8/02		D 7412-4K	
9/46		N	
C22C 38/52			
H01J 29/02		A	

発明の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願昭60-25691
(22) 出願日	昭和60年(1985) 2月13日
(65) 公開番号	特開昭61-186452
(43) 公開日	昭和61年(1986) 8月20日

(71) 出願人	999999999 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(71) 出願人	999999999 ヤマハ株式会社 静岡県浜松市中沢町1番1号
(72) 発明者	稲葉 道彦 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝総合研究所内
(72) 発明者	藤原 鉄雄 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株 式会社東芝総合研究所内
(74) 代理人	弁理士 鈴江 武彦 (外2名)

審査官 影山 秀一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 管内部品用素材とその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Feを主成分とし、25～45wt%のNi、0.3～10wt%のCr、0.2～10wt%のCo、および不可避不純物を含むとともに、JIS-G0551で規定される結晶粒度を8～12に設定した合金からなることを特徴とする管内部品用素材。

【請求項2】 合金は、オーステナイト組織を80%以上形成したものである特許請求の範囲第1項記載の管内部品用素材。

【請求項3】 25～45wt%のNi、0.3～10wt%のCr、0.2～10wt%のCo、残部Feおよび不可避不純物を溶解し、これに圧延・焼鈍を施した後、その最終冷圧を圧延率40%以上で行い、しかる後500～1200℃の温度範囲で焼鈍処理し、その後圧延率30%以下で調整圧延して、JIS-G0551で規定されるところの結晶粒度を8～12に設定した合金

2

からなる管内部品用素材を製造することを特徴とする管内部品用素材の製造方法。

【請求項4】 最終圧延の圧延率は、70%以上である特許請求の範囲第3項記載の管内部品用素材の製造方法。

【請求項5】 調整圧延は、圧延処理の後、800℃以下で歪み取り焼鈍を行って終了するものである特許請求の範囲第3項記載の管内部品用素材の製造方法。

【請求項6】 管内部品用素材をなす合金は、80%以上のオーステナイト組織を形成したものである特許請求の範囲第3項記載の管内部品用素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の技術分野】

本発明は、例えばカラー受像管に用いられるシャドウマスク、フレーム、インナーシールド、パイメタル等の管内部品を成形性良く製造可能な管内部品用素材とその製

造方法に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

カラー受像管のシャドウマスク、フレーム、インナーシールド、バイメタル等の所謂管内部品は、従来よりエッチング性、および成形性が良く、また電子ビームの反射軽減に寄与する酸化膜をその表面に形成し易い、リムド鋼やAlキルド鋼等を素材として形成されている。然し乍ら、近時各種のニューメディアに対応するべく、カラー受像管の高品質化、つまり表示画像の所謂見易さや極細

10 かが要求され、上述したリムド鋼やAlキルド鋼にて構成されるシャドウマスク、フレーム、インナーシールド、バイメタル等を用いるには不具合が生じてきた。即ち、カラー受像管の動作時には、上記各部材の温度が30~100℃に上昇し、例えばその熱膨脹によるシャドウマスクの成形形状に歪みに起因した、所謂ドレーミングが生じる。この結果、シャドウマスクと蛍光面との間の相対的位置関係にずれが生じ、ピュリティードリフト (PD) と称される色ずれが発生する。特に高品位カラー受像管では、前記シャドウマスクの開孔径およびその開孔ピッチが非常に小さいので、その相対的ずれ量の割合

20 が大きくなり、上述したリムド鋼やAlキルド鋼を素材とする管内部品では実用に耐えなくなる。特に、映像の歪みや外光の反射を少なくした高曲率型のカラー受像管にあっては、上記問題が顕著に生じた。そこで従来、この種の管内部品を形成する素材として、熱膨脹係数の小さいNi-Fe合金、例えばアンバー (36Ni-Fe) やスーパーアンバー (32Ni-5Co-Fe) を用いることが、例えば特公昭42-25446号、特開昭50-58977号、特開昭50-68650号等により提唱されている。ところが、この種のNi-Fe合金は熱伝導性が悪く、蓄熱し易いこと

30 のみならず、通常のシャドウマスク球面から電子銃側への凹み、所謂スプリングバックを生じ易い。またシャドウマスクの開孔をエッチング形成した際、開孔径のむらを生じ易い等、エッチング性や成形性の点で不具合を有している。

即ち、上記スプリングバックは、その素材の0.2%耐力値との間で、例えば第1図に示すような相関関係を有している。そしてこの0.2%耐力値が低い程、スプリングバックが小さくなり、その成形性が良くなる。

そこで従来、上記素材の0.2%耐力を下げるべく、1000 40 ℃以上で真空焼鈍したり、或いは100~200℃の範囲で管内部品を成形加工することが試みられている。更には、そのエッチング性を高める為に、種々の方法が試みられている。しかし、いずれの場合も前記リムド鋼やAl鋼等が持つエッチング性や成形性には至っていないのが実状である。この為、カラー受像管の高品位化を図るには限界があった。

〔発明の目的〕

本発明はこのような事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、リムド鋼やAl鋼よりも熱膨脹率

が低く、またこれらの各鋼に近い良好なエッチング性と成形性を有する管内部品用素材とその製造方法を提供することにある。

〔発明の概要〕

本発明は、Feを主成分とし、25~45wt%のNi、0.3~10wt%のCr、0.2~10wt%のCo、および不可避不純物を含有し、JIS-G0551で規定されるところの結晶粒度を8~12に設定して、好ましくは80%以上のオーステナイト組織を形成した合金をカラー受像管におけるシャドウマスク、インナーシールド、フレーム、バイメタル等の管内部品を形成する為の管内部品用素材としたことを特徴とするものである。

またこのような管内部品用素材を、25~45wt%のNi、0.3~10wt%のCr、0.2~10wt%のCo、残部Feおよび不可避不純物を含有した合金を溶解し、これに圧延・焼鈍を施した後、その最終冷圧を圧延率40%以上、好ましくは70%以上で行い、しかる後500~1200℃、好ましくは900~1100℃の温度範囲で焼鈍処理し、その後圧延率30%以下、好ましくは20%以下で調整圧延し、また必要に応じて歪取り焼鈍を加えてJIS-G0551で規定されるところの結晶粒度が8~12となる管内部品用素材を製造するようにしたものである。

ここで、上記Niの組成量を25~45wt%としたのは、その熱膨脹係数を $90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以下にする為であり、Niの添加量が上記範囲を外れると、本発明が目的とする熱膨脹率の低い管内部品用素材が得られなくなる。つまり、PD値の低いきれいな画像が得られなくなる。更にNiの添加量が45wt%を越えると、その成形性の良否の目安である0.2%耐力の増加が生じ、その成形性が大幅に劣化する。そして、例えばシャドウマスクにあってはスプリングバックが発生して、きれいな画像が得られ難くなる。同時にその耐酸化性の向上によって、通常その表面に施される黒化処理が著しく困難となる。

またエッチング性に関しても、Ni量が多くなると微細エッチングが困難となり、そのエッチング孔の内壁が所謂ガサ穴となったり、エッチング液中へのNiの多量の溶け込みによって、そのエッチング速度の低下を招く等の問題が生じる。

またCoは、熱膨脹係数を低減させる作用と、エッチング性を向上させる作用を呈するものである。そしてその下限を0.2wt%としたのは、それ以下の添加量では熱膨脹率を小さくすることができない為であり、上限を10wt%としたのは、Coの添加量の増加と共に、0.2%耐力が僅かづつ向上し、その熱膨脹係数が増加する為である。これ故、その添加量を好ましくは3~6wt%とすることが望ましい。

一方Crは、Fe-Ni合金の熱膨脹係数を上昇させるが、その反面上記0.2%耐力を減少させ、その成形性の向上に大きく寄与する。つまり結晶粒度が8~12の管内部品用素材にエッチングし、多数の穴を開けたフラットマスク

を得た後の焼鈍工程において上記Crが重要な役割を果たす。

即ち一般に、32Ni-5Co-Fe合金にCrを添加し、再結晶温度以上で焼鈍しない場合、その結晶粒が微細であるので室温での0.2%耐力の増大を招き、例えばシャドウマスクとしての曲率を保ことが困難となる。この為上記Crの添加によって、その素材の高強度化が図られるだけである。しかし本発明の如くCrを添加した

32Ni-5Co-Fe合金に特定の焼鈍処理を施した場合、その0.2%耐力の減少量は、Crが無添加32Ni-5Co-Fe合金に比較して著しく多くなる。つまり素材に含まれるCrは、その焼鈍工程において素材の0.2%耐力を大きく減少させる上で重要な作用を呈する。

ところで、Crの添加量が0.3wt%未満であると、Cr無添加の32Ni-5Co-Fe合金と同様に焼鈍温度を1200℃と高くしても、その0.2%耐力が24kg/mm<sup>2</sup>以下になることはない。またその添加量が10wt%を越えた場合、熱膨脹係数が $90 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 以上となり、色ずれの原因となるので高精細度カラー受像管への採用には不適當である。またCrの添加量が10wt%を越えた場合、その表面にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の保護膜が形成され易く、表面黒化速度の低下を招く等、黒化処理に不都合を生じる。尚、Cr量は低膨脹性、エッチング性、および廃液中の低クロム化を考慮した場合、1~4wt%とすることが望ましい。

次表は本発明に係る素材を焼鈍したときの0.2%耐力の値を示したものである。

	化学成分(wt%)			熱膨脹係数 ( $\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ) 30~100℃	焼鈍処理後の0.2%耐力(kg/mm <sup>2</sup> )				
	Ni	Cr	Co		処理前	680℃	780℃	900℃	1150℃
発明品	32	2	5	21.8	70.9	29.7	27.2	24.4	21.7
	32	4	5	35.0	69.8	26.0	22.0	19.1	16.0
	30	2	5	41.4	72.2	28.9	26.0	23.7	20.4
比較品	32	0	5	9.0	73.1	32.4	30.3	28.2	26.0

これを第1図に示すデータと比較すると、比較例の素材にあっては1150℃で焼鈍すると100μm以上のスプリングバック値が生じ、従って温間プレスするか、或いはシャドウマスクの使用形状を限定せざるを得ない。この点、本発明に係る素材によれば、その耐力は16kg/mm<sup>2</sup>となり、またスプリングバック値は5μm以下となる。故に、その良好な成形品位を保ことが可能となる。尚、上述したCrと同じ作用を呈する添加元素としてMnがあり、従って上記Crの一部をMnに置換して添加するようにしても良い。

尚、従来、管内部品用素材の高強度化を目的として36Ni-Fe合金にCrを添加する例として特開昭59-59861号等がある。しかし、低耐力化を図るべく工夫は全くなされてなく、その素材は単に高強度なだけであり、0.2%耐力の低減は図られていない。更に次に説明するように、その表面に黒化膜も形成しておらず、このような点を考慮すると、本発明に係る管内部品用素材とは全く異なっていると云える。

ところで、この種の管内部品用素材としては、そのエッチング性が優れていることが重要であり、素材自体の介在物が少ないこと、つまり清浄性に優れ、結晶粒度が均一で、その板厚や成分分布が素材全体に亘って均一であることが要求される。このうち上記板厚や成分分布の均一性は、圧延技術の進歩によって解決され、また介在物の存在はその不可否成分を極力少なくすることによって解消することができる。

従って、管内部品用素材のエッチング性で問題となるのは、その結晶粒度と金属組織の均一性であると云える。

しかし本発明では25~45wt%のNi、0.3~10wt%のCr、0.2~10wt%のCo、残部Feおよび不可避不純物を含有した合金を溶解し、これに圧延・焼鈍を施した後、その最終冷延を圧延率40%以上、好ましくは70%以上で行い、しかる後、500~1200℃、好ましくは900~1100℃の温度範囲で焼鈍処理し、その後圧延率30%以下、好ましくは20%以下で調整圧延し、また必要に応じて歪取り焼鈍を加えてJIS-G0551で規定されるところの結晶粒度が8~12となるようにしている。尚、結晶粒度が8に満たない場合には、その粒径が粗大化して、例えば第2図

(b)に示すようにエッチングによって穴の開かない部分が生じる。また結晶粒度が12を越えた場合には、その微細化した結晶粒に起因して第3図にエッチング孔の断面図を示すように、エッチングによって開口形成された孔の内壁に欠けが生じ、所謂ガサ穴となる。これ故、実用的にはその結晶粒度を8~12にして、第2図(a)に示すように均一な孔を形成可能なようにすることが必要である。好ましくは、上記結晶粒度を9~11に設定することが望ましい。

ちなみに前記冷延を圧延率40%以下で行うと、金属組織が揃い難くなり、また8~12の結晶粒度となることもない。また前記焼鈍を500℃以下で行うと再結晶しなくなり、その結晶粒度を調整することができなくなる。逆に1200℃以上で焼鈍するとその粒径が大きくなり過ぎると云う不具合がある。つまりエッチング性を確保する上で、上記焼鈍の温度範囲を上述したように規定することが必要である。これ故、前述した条件の下で管内部品用素材を製造することが必要である。

また管内部品用素材をなす金属に、フェライト、マルテンサイト、オーステナイト等の組織がそれぞれ存在すると、これらの各組織のエッチング速度がそれぞれ異なることから、孔づまり等が生じる虞がある。これ故、一般的には単一組織化することが望ましいが、その単一組織化処理が困難であるので、上記オーステナイト組織が80%以上を占めるようにすれば実用上十分である。具体的には前述した製造方法によって管内部品用素材の結晶粒度を8~12とし、且つオーステナイト組織が80%以上となるように調整圧延することによって、第2図(a)に示す如き形状性に優れた、所謂きれいな孔をエッチング処理によって効果的に得ることが可能となる。尚、この調整圧延に関して、その圧延率を30%より大きくすると、金属の集合組織が崩れることがあることから好ましくない。

#### 〔発明の効果〕

かくして本発明によれば、所定のNi-Fe系合金にCrを添加して、その0.2%耐力を低減し、且つその成形性を改善すると共に、その結晶粒度と金属組織を調整してエッチング性を改善しているのので、シャドウマスク等を製作する素材として多大な効果を奏する。しかも従来の32Ni-5Co-Fe合金のように、高温で真空焼鈍する必要がなくなり、温間プレスする等の手間がなくなる。そして1200℃以下の焼鈍によって、十分にその成形加工が可能となり、またエッチング処理時間の短縮化を図って均一なエッチング孔を得ることが可能となる。

また熱膨脹係数も $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、従来のAlキルド鋼やリムド鋼に比較して小さくすることが可能となる。これ故、色ずれの少ないカラー受像管を容易に実現することが可能となる等の効果が奏せられる。

更には、その表面の黒化処理においても、例えばNi, Co, Cr, Fe,  $\text{Fe}_{1-x-y-z}\text{O}_x$ 等のち密で黒化度の高い酸化膜を良好に形成することが可能となる等の効果が奏せられる。

#### 〔発明の実施例〕

次に本発明の実施例につき説明する。

##### 〔実施例-1〕

まず、36%Niと5%CoとFeを主成分とし、Crを4wt%含み、附随的成分としてCを0.005wt%、Siを0.01wt%、PおよびSをそれぞれ0.001wt%づつ含む合金のインゴットを真空溶解で作成した。次にこのインゴットを繰返し焼鈍した後、酸洗して1次および2次冷延を施した。この処理における圧延率は80%とした。

しかる後、箱形の焼鈍炉において、 $10^{-4}$  torr、800℃で上記圧延処理された素材を焼鈍し、その後、圧延率10%で調整圧延を施した。この調整圧延によって、JIS-G0551に規定される結晶粒度が10のオーステナイト組織を有する管内部品用素材を得た。

このようにして製作された管内部品用素材を用いて、次のようにしてシャドウマスクを製作した。

まず、素材の両表面にフォトレジストを塗布し、これを

乾燥した後、スロット或いはドット形状の基準パターンを形成したフィルムを上記両面に密着させて前記フォトレジストを露光・現像した。この現像によって未露光部分のフォトレジストが溶解除去される。しかる後、残されたフォトレジストをバーニングして硬化させた後、塩化第2鉄溶液でエッチング処理し、その後その残存レジストを熱アルカリによって除去してシャドウマスクの原板となるフラットマスクを作成した。

このフラットマスクを箱形の真空加熱炉に入れ、 $10^{-4}$  torr、1000℃の雰囲気中で焼鈍し、歪取りとその加工性の改善を行った後、この焼鈍後のフラットマスクをレベラーに通して板歪を除去し、同時に成形工程におけるストレッチャーストレインを減少させた。尚、この真空焼鈍は、フラットマスク中の溶存C量の減少と、その結晶粒度の粗大化による0.2%耐力の低減を目的とした行った。これによって、その後プレス成形の容易化を図った。

次に上記フラットマスクをプレス成形して、所定の曲面を有するシャドウマスクを得た。この際、0.2%耐力が小さく、その成形性が極めて良好で、スプリングバックが生じないことが確認された。同時にシャドウマスクの幅方向および長手方向の特性が均一であり、特性の所謂バラツキに起因する成形性不良の発生がないことも確認された。

その後、上記シャドウマスクをトリクロロエチレンの上記で洗浄し、700℃に保持された連続黒化炉で20分間加熱して、密着性の良い黒化膜を厚み $1.5 \mu\text{m}$ 成長させてシャドウマスクを完成させた。

このようにして製作されたシャドウマスクをスポット溶接によって、同様な手法によって製作されたフレームに取付け、これをバイメタルを介してパネルに取付けた。その後、上記シャドウマスクの孔に合せて赤、青、緑の蛍光体を塗布し、Al蒸着、ダグ塗布後、インナーシールドを取付けて電子銃の付いた外囲器後部のファンネルと、このパネルとを接続し、且つその内部を真空排気してカラー受像管を製作した。尚、上記インナーシールドも同様な素材を用いて製作した。

##### 〔実施例-2〕

36%Niと5%CoとFeとを主成分とし、Crを3wt%および8wt%含み、附随的成分としてCを0.05wt%、Siを0.02wt%、およびPとSとをそれぞれ0.001wt%づつ含む合金のインゴットをそれぞれ準備した。しかる後、これらの各合金インゴットを用いて上記〔実施例-1〕と同様にシャドウマスクを作成し、これを用いてカラー受像管を完成させた。

この実施例においても、スプリングバックが発生することがなく、その成形性が極めて良好であることが確認された。

この素材についてはエッチング前の金属組織と結晶粒度とエッチング性についての関連性を調べたところ、最終

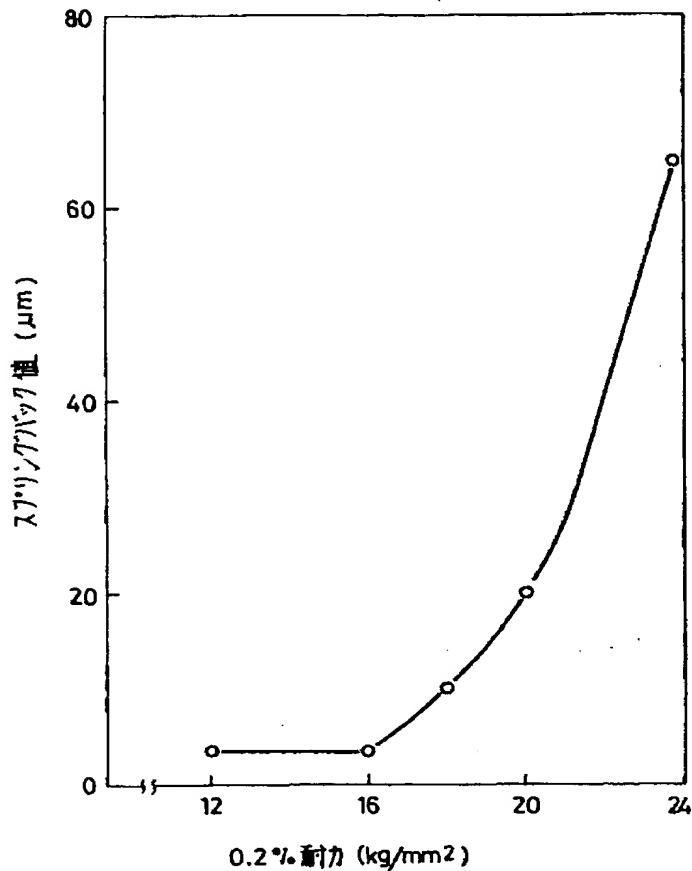
焼鈍と圧延率によってオーステナイト組織以外の組織を70%と少なくすると、エッチングのムラが生じることが確認された。また調整圧延において、JIS-G0551に規定される結晶粒度を7に調整した場合には、第2図(b)に示されるようにシャドウマスクに未開口部分が生じ、また上記結晶粒度を12以上に調整すると、第3図に示されるようにエッチング孔の内壁がガサ孔となり、高精細度のシャドウマスクとしては、不具合なものとなった。尚、ここではシャドウマスクの形成を例に説明したが、

インナーシールドやフレーム、バイメタル等を同様に製作してカラー受像管を得ることも可能である。その他、本発明はその要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。

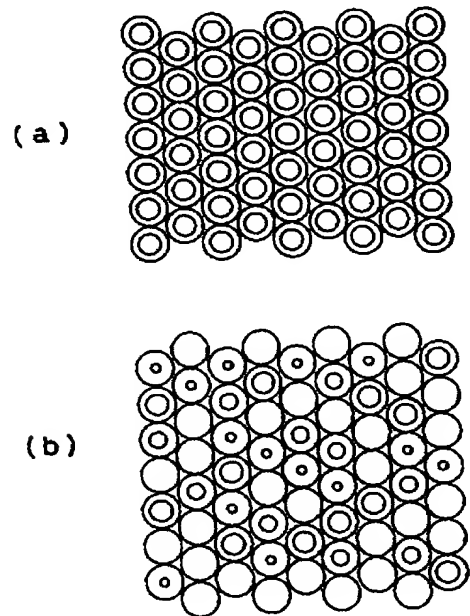
【図面の簡単な説明】

第1図は0.2%耐力とスプリングバックとの関係を示す図、第2図はシャドウマスクのエッチング孔を示す図、第3図はシャドウマスクのエッチング孔断面を示す図である。

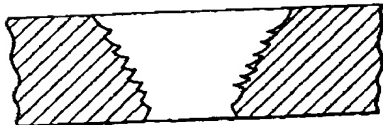
【第1図】



【第2図】



【第3図】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>s</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
29/07		Z	

(72) 発明者 関東 正治  
兵庫県姫路市余部区上余部50番地 株式会  
社東芝姫路工場内

(72) 発明者 大竹 康久  
埼玉県深谷市幡羅町 1 丁目 9 番 2 号 株式  
会東芝深谷ブラウン管工場内

(56) 参考文献 特開昭60-21331 ( J P , A )  
特開昭59-59861 ( J P , A )  
特開昭50-58977 ( J P , A )